Über

Flavonderivate der Naphtalinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde,

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Gustav Ullmann

aus Znaim.

ZNAIM.

Druck der k. k. priv. Buchdruckerei des M. F. Lenk.

1897.

Über

Flavonderivate der Naphtalinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde,

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Gustav Ullmann

aus Znaim.

ZNAIM.

Druck der k. k. priv. Buchdruckerei des M. F. Lenk.

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0064

Meinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Sommersemesters 1896 und des Wintersemesters 1896—97 im Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbe-Museum in Wien auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Paul Friedlaender ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung bei diesen Untersuchungen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Nach den Untersuchungen von P. Friedlaender und H. Rüdt[1]) bilden sich bei der Einwirkung von Aldehyden auf in der Seitenkette bromierte Ortho-oxyacetophenone Condensationsproducte, für welche die Genannten die Constitution von Flavonderivaten wahrscheinlich gemacht haben.

Durch spätere Untersuchungen von P. Friedlaender und R. Löwy[2]) und P. Friedlaender und J. Brüll[3]) konnte gezeigt werden, dass die Reaction auf alle Oxyacetophenonderivate der Benzolreihe ausdehnbar sei.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt den Zweck, analoge Producte der Naphtalinreihe darzustellen. Ein günstiges Resultat war dabei umsomehr vorauszusehen, als v. Kostanecki in einer Reihe von Arbeiten gezeigt hatte, dass von den so ähnlich constituierten Xanthonderivaten Repräsentanten sowohl in der Benzol- als in der Naphtalinreihe existenzfähig sind.

Für die Lösung der mir gestellten Aufgabe kam es zunächst darauf an, ein o-Oxy-acetonaphtalin darzustellen und dasselbe in der Seitenkette zu bromieren. Ich gieng hiebei von einer bereits bekannten Verbindung aus. Bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf α-Naphtol bildet sich das zuerst von Witt[4]) beobachtete 2-Aceto-1-Naphtol

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\ CO\,.\,CH_3,\end{matrix}$$

[1]) Ber. XXIX, 878 und XXIX., 1751.
[2]) Ber. XXIX, 2430.
[3]) Ber. XXX, 297.
[4]) Ber. XXI, 233.

für welches P. Friedlaender[1]) die Stellung 1 für das Hydroxyl, 2 für den Essigsäurerest sehr wahrscheinlich gemacht hat. Es sei hier gleich bemerkt, dass diese Ansicht durch meine Untersuchung als bewiesen betrachtet werden kann.

Die Einführung eines Bromatoms in die Seitenkette war deshalb schwierig, weil eine directe Bromierung hier nicht zum Ziele führt, da sich dabei ausschließlich kernsubstituierte Verbindungen bilden. Es ist unbedingt nöthig, vor dem Bromieren die Hydroxylgruppe des Ausgangsproductes durch Acetylieren zu schützen, eine Operation, welche wegen der Neigung des Acetonaphtol, bei energischer Acetylierung complicierte Condensationsproducte zu liefern, bei gelinder Einwirkung aber unverändert zu bleiben, besondere Vorsichtsmaßregeln und ein genaues Einhalten der Vorschrift erfordert.

Leichter gelang es mir, durch Benzoylieren die Hydroxylgruppe zu decken. Die Bromierung des Acetylderivates bot aber auch unerwartete Schwierigkeiten, indem bei Anwendung verschiedener indifferenter Lösungsmittel und unter nur wenig abweichenden Bedingungen vollständig verschiedene Resultate erhalten wurden. Es gelang jedoch endlich, außer anderen weiter unten beschriebenen Producten auch das einfach bromierte 2-Aceto-1-Acetylnaphtol

$$C_{10} H_6 \begin{matrix} O \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ CO \,.\, CH_2 \,Br, \end{matrix}$$

wenn auch leider nicht in ganz reiner Form, zu gewinnen, dessen Verhalten gegen Aldehyde und gegen Alkalien näher studiert werden konnte.

Dabei stellte sich heraus, dass diese sehr schwierig in ganz reinem Zustande darstellbare Verbindung in der erwarteten Weise sich mit Aldehyden zu Naphtoflavonderivaten vereinigt, von denen einige in reiner Form dargestellt und näher beschrieben wurden.

---

[1]) Ber. XXVIII, 400.

Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien dagegen erhielt ich daraus eine Verbindung von der Formel

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \backslash \\ / \end{matrix} CH_2,$$

die ich als Naphtoketocumaran bezeichnete und aus der sich durch Condensation mit Aldehyden Flavonderivate bilden, durch alkalische Oxydationsmittel hingegen vermuthlich ein dem Naphtalinindigo analoger Körper, der Sauerstoff an Stelle der NH-gruppe enthält, entsteht.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche die Gewinnung der letztgenannten Verbindung sowie des bromierten Acetoacetylnaphtol in reinem Zustande boten, versuchte ich zu beiden Substanzen durch andere Methoden zu gelangen.

In erster Linie lag es nahe, ein in der Seitenkette chlorirtes o-Oxy-aceto-naphtalin durch Einwirkung von Chloressigsäure und wasserentziehenden Mitteln auf α-Naphtol darzustellen. Leider führten mannigfach variierte Versuche in dieser Richtung stets nur zu einem Chloracetyl-α-Naphtol.

Sodann erschien es nicht ausgeschlossen, die bereits genannte Verbindung $C_{10}H_7.O.CH_2.COOH$, α-Naphtoxylessigsäure, durch Wasserentziehung in Naphtoketocumaran überzuführen. Auch hier wurde nur ein negatives Resultat erhalten.

Das experimentelle Material der oben skizzierten Versuche findet sich nachstehend zusammengestellt.

Experimentelles.

I.

2-Aceto-1-naphtol.

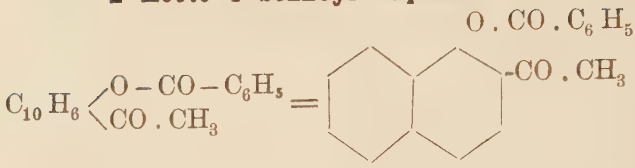
Obwohl für die Darstellung dieser Verbindung bereits von Witt einige Angaben vorliegen, scheint, da diese Substanz das Ausgangsproduct für die folgenden Verbindungen bildet, mir es zweckmässig zu sein, meine Beobachtungen über ihre Gewinnung, welche von der von Witt beschriebenen etwas abweichen, kurz wiederzugeben. Ich folgte dabei wesentlich den Andeutungen, die P. Friedlaender in seiner bereits citierten Abhandlung macht.

α-Naphtol wird gepulvert und mit einer Lösung von $1^1/_2$ Theilen Chlorzink in der gleichen Menge Eisessig kurze Zeit (cca. 20 Minuten) auf 140—150° C. erhalten, bis sich die Mischung dunkel rothbraun färbt. Bei zu langem Erhitzen verringert sich die Ausbeute, da Zersetzung eintritt. Ist die Färbung erschienen, so wird zunächst dem Reactionsproducte etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt. Dann gießt man Wasser zu und krystallisiert, um ein reines Product zu bekommen, einigemale aus Alkohol um.

Das auf diesem Wege erzielte Resultat ist wesentlich besser, als es nach Witt's Vorschrift erreicht werden kann, und gibt bis 95% der theoretischen Ausbeute.

II.

2-Aceto-1-benzoyl-naphtol.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich auf folgende Weise:

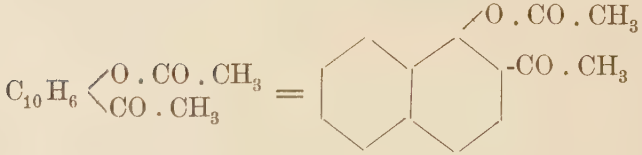
Acetonaphtol wird mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung bis nahe zum Sieden erhitzt, das Reactionsproduct dann mit Wasser versetzt, und mit Benzol aufgenommen, das kleine Mengen von schwarzer, schmieriger Substanz zurücklässt. Aus der Lösung in Benzol fällt durch Zusatz von Ligroïn bis zur beginnenden Trübung die Verbindung aus und kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in langen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln in reinem Zustande gewonnen werden. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, unlöslich in Wasser und zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 96·5° C. Durch Erwärmen mit Natronlauge tritt Verseifung ein. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Aus 0·231 gr Substanz 0·092 gr H_2O = 4·42% H und 0·6665 gr. CO_2 = 78·68% C.

Gefunden: 4·42% H und 78·68% C.
Berechnet: 4·82% H und 78·62% C.

III.

2-Aceto-1-acetylnaphtol.



Die Darstellung dieser Verbindung ist aus den in

der Einleitung angegebenen Gründen keine ganz einfache; Kochen mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck lässt das Acetonaphtol ganz unverändert. Beim mehrstündigem Erhitzen auf 160° im Rohr findet zwar Acetylierung statt, doch ist es wegen der etwas schwierigen Reinigung des Productes unvortheilhaft, diese Verbindung auf diesem Wege darzustellen.

Leichter erfolgt die Acetylierung bei gleichzeitigem Zusatz von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsauren Natron, das aber bei längerer Einwirkung in der Hitze zur Bildung von complicierten Condensationsproducten Veranlassung gibt, welche wahrscheinlich zu dem gesuchten Acetylproduct im gleichem Verhältnisse stehen, wie die höheren Acetylierungsproducte des Resacetonaphtons, die von Tahara beschrieben wurden.

Nach vielen Versuchen entschied ich mich für folgendes Verfahren:

Acetonaphtol wird mit der drei- bis dreieinhalbfachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge von entwässertem essigsaurem Natron genau $1^3/_4$ bis 2 Stunden gekocht.

Es ist dringend erforderlich, sich an die angegebene Zeit zu halten, weil, wie schon in der Einleitung erwähnt, bei zu kurzer Einwirkung die Acetylierung nicht vollendet ist, die bei längerem Kochen entstehenden Producte aber zu folgenden Operationen nicht verwendbar sind.

So wurde z. B. bei einstündigem Kochen eine bei 83° C. schmelzende Substanz, bei dreistündiger Acetylierung ein Condensationsproduct gefunden, das sich aus Alkohol in langen Nadeln über einem schwerer alkohollöslichen, in knolligen Formen ausfallenden zweiten Condensationsproduct abscheidet; ersteres zeigt einen undeutlichen Schmelzpunkt bei cca. 91—93° C., letzteres einen Schmelzpunkt von 138·5° C., während das gewünschte Product scharf bei 103·5° schmilzt.

Das Acetoacetylnaphtol gibt entsprechend seiner Esternatur mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung, während das Acetylnaphtol unter diesen Bedingungen auch in kleinster Menge — als empfindliche Reaction — eine dunkelgrüne Färbung annimmt. Von den bei entweder zu kurz oder zu lang geführter Acetylierung entstehenden Producten zeigt das nach einstündigem Kochen gewonnene Product die erwähnte Farbenreaction mit Eisenchlorid, die bei dreistündiger Einwirkung entstehenden Körper aber nicht. Dadurch bestätigt sich die Ansicht, dass das ersterwähnte Product als noch unangegriffen, die beiden letzten Verbindungen aber zumindesten als schon vollständig acetyliert betrachtet werden können.

Am besten wird die Acetylierung in einem weithalsigen Kolben mit Rückflußrohr ausgeführt. Da das essigsaure Natron sich schwer in Essigsäureanhydrid löst, zusammenbackt und leicht Springen des Kolbens verursacht, so ist es vortheilhaft, dasselbe gepulvert während des Kochens nach und nach zuzusetzen.

Nach $1^3/_4$ bis 2 Stunden währendem gelindem Kochen ist die Acetylierung durchgeführt; das Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen, zur Lösung des überschüssigen Essigsäureanhydrid u. essigsauren Natron aufgekocht, erkalten gelassen, das Wasser abgegossen, nochmals mit Wasser aufgekocht, neuerdings nach vorhergegangenem Erkalten die wässerige Lösung abgegossen und dann zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Acetoacetylnaphtol krystallisiert in langen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich, in Wasser unlöslich, hat den Schmelzpunkt 103·5° C. und gab bei der Analyse folgendes Resultat: aus 0·2261 gr Substanz 0·6068 gr CO_2, entsprechend 73·15% C und 0·1066 gr Wasser, entsprechend 5·23% H.

Gefunden: 5·23% H und 73·15% C.
Berechnet: 5·26% H und 73·68% C.

Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge erhält man das Acetonaphtol zurück.

Aus obigen Versuchen geht deutlich die geringe Reactionsfähigkeit der Hydroxylgruppe hervor, welche hier zwischen zwei substituierten Benzolkohlenwasserstoffen sich befindet, ein Verhalten, für welches sich auch bei andern o-Oxyderivaten zahlreiche Analoga finden.

IV.

Bromierung des Acetoacetylnaphtol.

1.

Bromierung in Benzol.

Fügt man zu einer cca. 50° warmen Lösung von Acetoacetylnaphtol in trockenem Benzol ein Molekül mit Benzol verdünntes Brom hinzu, so tritt unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, namentlich im Sonnenlichte, fast momentan Entfärbung ein. Auf Zusatz von Petroläther scheidet sich aus der gelben Lösung ein schwach gelblich gefärbter Körper aus, der, durch Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther gereinigt, in feinen gelblichen Nadeln gewonnen wurde.

Das so erhaltene Bromderivat löst sich ziemlich schwer in Alkohol, noch schwerer in Petroläther, schmilzt bei 125° und zeigt einen Bromgehalt, der auf die Formel $C_{14} H_{10} O_3 Br_2$ hinweist: 0·2 gr Substanz gab 0·194 gr Br Ag, entsprechend 0·08255 gr = 41·27% Brom (berechnet für obige Formel: 41·45%).

Es ergibt sich also daraus, dass sich unter obigen Bedingungen trotz Anwendung von nur einem Molekül Brom direct ein Dibromsubstitutionsproduct gebildet hat, und in Uebereinstimmung damit fand ich, dass die gleiche Verbindung entsteht, sobald man die Menge des Broms auf die eineinhalbfache erhöht.

Aus den weiter unten angegebenen Reactionen folgt, dass sich in diesem Product mindestens ein Atom Brom in der Seitenkette befindet.

Von alkoholischer Natronlauge wird die Verbindung beim Erwärmen unter Zersetzung mit intensiv rother Farbe gelöst.

2.

Bromierung in Eisessig.

Führt man die Bromierung des Acetoacetylnaphtol mit einem Molekül Brom in der Wärme in eisessigsaurer Lösung aus, so verläuft sie anscheinend in gleicher Weise wie oben, doch wirkt hiebei der in Eisessig viel leichter lösliche Bromwasserstoff verseifend auf die Acetylgruppe, namentlich beim Stehen der Reactionsmasse, und es bildet sich ein weit schwerer löslicher, ausgesprochen gelb gefärbter Körper von der Formel $C_{12}\,H_8\,O_2\,Br_2$, der, aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 136—136·5° C erhalten wird.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Aus 0·177 gr Substanz entstand 0·192 gr Br Ag, entsprechend 0·0817 gr Br oder 46·15% Br gegen die für $C_{12}\,H_8\,O_2\,Br_2$ berechnete Menge von 46·51% Brom.

Die gleiche Substanz wird gebildet, wenn man an Stelle von einem Molekül Brom zwei Moleküle anwendet, und zwar nahezu in theoretischer Ausbeute.

Das Dibromid ist in Wasser und Petroläther unlöslich, schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur in Benzol und Essigäther leichter löslich.

Das Verhalten gegen alkoholische Natronlauge gleicht dem des nach der ersten Methode gewonnenen Bromproductes.

3.

Bromierung in Schwefelkohlenstoff.

Wesentlich anders verläuft die Bromierung des Acetoacetylnaphtol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff.

Das Brom verschwindet auch hier bei mäßiger Wärme unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung fast momentan; um eine verseifende Wirkung des letzteren zu verhindern, wurde nach eingetretener Entfärbung überschüssige Schlemmkreide sowie etwas Wasser zugesetzt. Die filtrierte Lösung hinterlässt beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes eine syrupöse Masse, die auf Zugabe von wenig Alkohol fest und krystallinisch wird; es gelang, in derselben durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln wesentlich zwei Substanzen nachzuweisen. Die schwerer lösliche, welche beim Extrahieren mit Petroläther vorzugsweise zurückbleibt, gibt, mit Aldehyden und Alkalien behandelt, keine Condensation, ist daher als ein Kernsubstitutionsproduct zu betrachten. Aus dem Verhalten des in Petroläther leichter löslichen Productes, welches Condensationsreactionen gibt, geht hervor, dass dasselbe wesentlich aus in der Seitenkette bromiertem Acetoacetylnaphtol besteht; doch gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, eine scharfe Trennung dieser beiden Substanzen durchzuführen und die gesuchte Verbindung in ganz reinem Zustand darzustellen. Alle ausgeführten Brombestimungen und auch die Condensationsreactionen lassen darauf schließen, dass hier ein in der Seitenkette bromiertes Monosubstitutionsproduct vorliegt. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, er liegt zwischen 77 bis 83°.

4.

Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff.

Aehnlich verläuft die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Reactionsproduct wurde in gleicher Weise verarbeitet wie in vorhergehendem Falle, das Gemisch in Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen; es scheiden sich zuerst lange gelbe Nadeln eines nicht condensierenden Bromderivates ab, welches bei 124·5° schmilzt und nach dem Resultat der Analyse als Kernbromproduct von der Formel $C_{12} H_9 O_2 Br$ zu betrachten ist.

0·3395 gr Substanz gab 0·2403 gr Br Ag = 30·11% Br gegen die Berechnung von 30·18% Brom.

Aus der Analyse ergibt sich, dass hiebei eine Rückverseifung zum Naphtol eingetreten ist.

Aus der Mutterlauge scheiden sich kugelige Aggregate aus, welche zum größten Theil aus der gesuchten Verbindung bestehen, sich aber durch einen nicht scharfen und wechselnden Schmelzpunkt als ein Gemenge erweisen, deren Trennung in die einzelnen Bestandtheile leider nicht ausführbar war.

Aus einigen Brombestimmungen und den weiter unten beschriebenen Condensationen geht indessen hervor, dass hier im wesentlichen ein Product von der Formel

$$C_{10} H_6 \begin{cases} OH \\ CO \cdot CH_2 Br \end{cases}$$

vorliegt.

V.

Naphtoketocumaran.

$$C_{10} H_6 \begin{cases} O \\ CO \end{cases} CH_2$$

Nach den bisherigen Untersuchungen über das Verhalten von bromierten Oxyacetophenonen gegen Alkalien durfte man erwarten, dass auch das Acetoacetylnaphtolbromid unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein inneres Anhydrid übergeführt werden könne.

Ich benutzte zur Darstellung desselben die nicht ganz reinen Producte, welche im vorigen Abschnitt bei der Beschreibung der Bromierung des Acetoacetylnaph-

tol in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff erwähnt wurden.

Die Abspaltung des Bromwasserstoffes muss mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden, da Alkalien, im Ueberschusse angewendet, zersetzend auf das entstehende Ketocumaran einwirken.

Ich wendete deshalb entweder die berechnete Menge Soda oder kohlensauren Kalk im Ueberschusse an, welche beide, wenn auch anscheinend nicht ganz glatt, das gewünschte Resultat ergaben.

Ich verfuhr zum Beispiel auf folgende Weise:

Das wie oben beschrieben erhaltene leicht lösliche Bromproduct wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von wenig Wasser in feiner Vertheilung ausgefällt, hierauf allmählich ein Molekül Sodalösung dazugegeben und einmal aufgekocht, wobei sich die Flüssigkeit röthlichgelb färbte; ich säuerte hierauf mit Salzsäure an, kochte nach Zusatz von Thierkohle zu der mit viel Wasser verdünnten Lösung einige Zeit am Rückflusskühler, nachdem ich zunächst den Alkohol durch Erhitzen verjagt hatte, und ließ erkalten.

Es scheidet sich dann das Ketocumaran in zart krystallinischen Schuppen aus. Dasselbe schmilzt bei 91°—92° C, bräunt sich an der Luft und ist leicht in Aether, schwerer in Alkohol löslich. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich und gab erst bei Berücksichtigung dieses Umstandes durch mehrstündiges Arbeiten im Sauerstoffstrome bei der Analyse stimmende Resultate.

0·109 gr Substanz gab 0·0491 gr H_2O, entsprechend 0·005455 gr H oder 5·004% H, und 0·3107 gr CO_2, entsprechend 0·0847363 gr C oder 77·74% C.

Gefunden: 5·004% H und 77·74% C.
Berechnet: 4·34% H und 78·26% C.

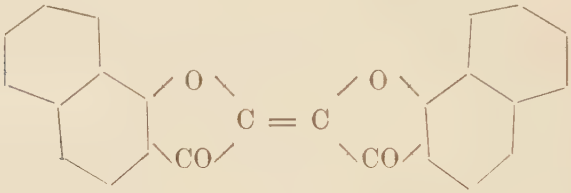
Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen, denen sie einen äußerst charakteristischen süßlichen Geruch verleiht, flüchtig, jedoch zu wenig, als dass eine Isolierung auf diesem Wege als vortheilhaft erschiene.

Aeußerst charakteristich ist das Verhalten der Verbindung gegen gewisse alkalische Oxydationsmittel. Erwärmt man dieselbe, in Alkohol gelöst, unter Zusatz von etwas Fehling'scher Lösung, so erhält man eine intensiv fuchsinroth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich rothviolette amorphe Flocken abscheiden.

Die gleiche Erscheinung zeigt die in Alkohol gelöste Substanz, wenn man ihr Natronlauge und verdünntes Wasserstoffsuperoxyd beifügt.

Auf Zusatz von concentrierter Salzsäure verändern sich die rothvioletten in braunrothe, in Wasser unlösliche Flocken.

Es liegt nahe, hier die Bildung eines indigoartigen Condensationsproductes anzunehmen, welches durch Vereinigung zweier Moleküle minus vier Atomen Wasserstoff entstehen und dem folgende Constitution zugeschrieben werden könnte:



Diese Substanz wurde in einer zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge erhalten.

VI.

Naphtoflavonderivate.

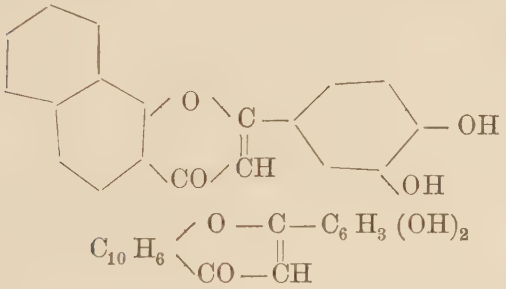
Nach den bisherigen Beobachtungen bilden sich Flavonderivate sowohl aus Aldehyden und Bromoxyacetophenonderivaten wie aus deren inneren Anhydriden (Ketocumaranen), indem bei letztgenannten Verbindungen vermuthlich eine Spaltung des fünfgliedrigen Ringes eintritt.

Ich habe diese Beobachtungen in der Naphtalinreihe bestätigen können und erhielt die gleichen Pro-

ducte sowohl direct aus den leichter löslichen Bromierungsproducten des Acetoacetylnaphtol als auch aus dem Naphtoketocumaran.

Nachstehend sind einige der auf diese Weise dargestellten Flavonderivate beschrieben.

1.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich zum Beispiel in folgender Weise:

Das oben beschriebene Naphtoketocumaran wurde mit dem halben Gewicht Protocatechualdehyd in etwas Alkohol gelöst und nnter Zugabe von überschüssiger concentrierter Salzsäure erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich intensiv und bleibend roth, wurde auf Wasserzusatz gelb und schied das gebildete Dioxynaphtoflavonderivat in Flocken ab.

Zur vollständigen Reinigung kann man zweckmäßig so verfahren, dass die abfiltrierte Verbindung in wenig warmer verdünnter Natronlauge, in welcher sie mit violetter Farbe unter Bildung des Natronsalzes löslich ist, aufgenommen, dann durch Zugabe von etwas concentrierter Lauge, in deren Uberschuss das Natronsalz vollständig unlöslich ist, wieder ausgefällt wird. Man filtriert über Asbest ab, wäscht mit Wasser nach und zersetzt dann das Natronsalz durch Salzsäure, nimmt das Flavonproduct in Aether auf und fällt es durch Ligroinzusatz.

Die in reinem Zustand gewonnene, sehr schwer verbrennbare Substanz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·1237 gr Substanz gaben 0·3385 gr CO_2, entsprechend 0·0923181 gr C oder 74·61% C und 0·0385 gr H_2O, entsprechend 0·004277 gr H oder 3·46%.

Gefunden: 3·46% H und 74·61% C.

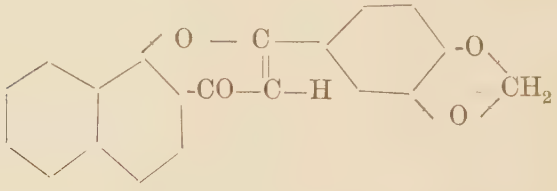
Berechnet: 4·94% H und 75% C.

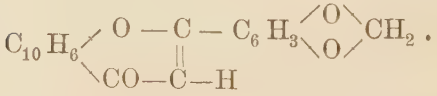
Das Flavonderivat krystallisiert in feinen Nadeln, ist außer in Aether in allen Lösungsmitteln schwer, in Alkalien mit violetter, in concentrierter Schwefelsäure mit orangegelber, in concentrierter Salpetersäure mit schwach gelblicher Farbe löslich, sintert bei cca. 225°—230° zusammen und scheint sich bei 240° zu zersetzen.

Der von v. Kostanecki aufgestellten Theorie, dass zwei in Ortho-Stellung zu einander stehende unbesetzte salzbildende Gruppen das Aufgehen auf Beizen bedingen, genügt das dargestellte Product und zeigt gegenüber der analogen Verbindung der Benzolreihe entsprechend der Erhöhung des Molekulargewichtes röthere Nuancen. Auf Thonerde färbt die Substanz orange, auf Eisen dunkelbraun, auf Chrom röthlich braun. Die Färbungen sind in hohem Grade waschecht, seifecht und leidlich säureecht.

In analoger Weise, wie ich die Condensation des Naphtoketocumarans mit Protocatechualdehyd ausführte, gelangen auch Condensationen des Cumarans mit Benzaldehyd und den verschiedensten substituierten Aldehyden, so mit m-Oxybenzaldehyd, Piperonal etc. etc.

2.





Dieses Naphtoflavonderivat wurde nicht aus dem Cumaran, aus welchem es, wie oben bemerkt, auch erzeugt werden kann, sondern aus dem bei der Bromierung in Schwefelkohlenstoff gewonnenen, wenn auch nicht reinen monosubstituierten Acetylacetonaphtol dargestellt.

Als ich zur alkoholischen Lösung von zwei Gewichtstheilen Bromproduct und einem Gewichtstheil Piperonal in der Kälte Alkali tropfenweise zufließen ließ, zeigte sich zunächst Rothfärbung, welche aber sofort verschwand, indem die Flüssigkeit gelbliche Färbung annahm. Erst bei Zugabe einer ganz bestimmten Alkalimenge blieb diese Rothfärbung dauernd. Aufkochen in diesem Zustand unter Zugabe von noch einigen Tropfen Alkali führte zwar auch zur Bildung des Flavonderivates, viel glatter aber gieng die Reaction, wenn ich Alkali nur solange zufügte, bis die Rothfärbung eben nicht mehr verschwand, dann mit concentrierter Salzsäure übersättigte und aufkochte.

Diese Erscheinung erklärte ich mir durch intermediäre Bildung des Naphtoketocumarans und verfuhr so, dass ich zunächst dem Gemisch von Bromproduct und Piperonal (Verhältnis 2 : 1), das in Alkohol gelöst wurde, die in wenig Wasser gelöste berechnete Sodamenge zur Bildung des Cumarans in der Kälte zufügte, dann die einen Moment lang roth, dann wieder lichter gefärbte Lösung mit concentrierter Salzsäure übersättigte und aufkochte; jetzt gab ich zu der nun rothen Flüssigkeit Wasser, das die Lösung gelb färbte und das Condensationsproduct in gelben voluminösen Flocken ausfällte. Ich filtrierte die gebildete Verbindung ab, wusch mit Wasser nach, krystallisierte aus Eisessig um, übergoss am Filter mit etwas Alkohol, trocknete bei 130° und verwendete die Substanz zur Verbrennung.

0·107 gr dieser sehr schwer verbrennlichen Substanz gaben 0·2969 gr CO_2, entsprechend 0·0809727 gr C oder

75·67% C und 0·039 gr H_2O, entsprechend 0·00433 gr H oder 4·05% H.

Gefunden: 4·05% H und 75·67% C.

Berechnet: 3·79% H und 75·95% C.

Das Methylendioxynaphtoflavon krystallisiert in gelben Nadeln, ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln fast unlöslich, nur in Eisessg und Amylalkohol etwas leichter löslich, gibt keinen bestimmten Schmelzpunkt und zeigt, da die beiden Hydroxyle besetzt sind, den Charakter eines Beizenfarbstoffes nicht.

In concentrierter Schwefelsäure ist es mit kirschrother, beim Verdünnen mit Wasser gelb werdender Farbe löslich und nimmt bei Zugabe von concentrierter Salpetersäure ziegelrothe Färbung an, während beim dauerndem Erwärmen mit Salpetersäure Lösung mit gelblicher Farbe eintritt.

Das gleiche Product erhielt ich beim Condensieren des bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen leichter löslichen Bromproductes mit Piperonal-

3.

$C_{20}H_{11}O_4Br$.

Als ich die gleiche Ausführung der vorher beschriebenen Reaction bei den Dibromproducten, die sich aus Acetoacetylnaphtol bei der Bromierung in Eisessig und Benzol gebildet hatten, versuchte, da zeigte es sich, dass die Condensation am besten so ausgeführt wird, dass man das Product plus dem halben Gewicht Piperonal mit etwas Alkohol verreibt, dann tropfenweise Alkali bis zur vollständigen Lösung in der Kälte zufügt, gut einrührt und dann die intensiv rothe Lösung erwärmt. Es fällt das gebildete Flavonderivat in voluminösen Flocken aus und charakterisiert sich durch seine Resistenz gegen die gebräuchlichen Lösungsmittel. Nur aus Amylalkohol ist es, wenn auch nur sehr schwer, umkrystallisierbar und wird in langen gelben Nadeln erhalten. Es zeigt keinen bestimmbaren Schmelzpunkt und ist bromhaltig.

Die Brombestimmung ergab nun, dass nur ein Bromatom bei der Condensationsreaction abgespalten wird, das andere scheinbar im Kern sitzende aber unverändert bleibt. Es enthält also sowohl das bei der Bromierung in Benzol wie in Eisessig erhaltene Dibromid zumindest ein Bromatom in der Seitenkette und ist dadurch condensationsfähig.

0·188 gr Condensationsproduct gaben 0·089 gr Br Ag, entsprechend 0·03787 gr Br oder 20·14%. Berechnet für C_{20} H_{11} O_4 Br = 20·27% Br.

Das Naphtoflavonderivat ist in concentrierter Schwefelsäure mit violettrother, beim Verdünnen mit Wasser röthlich-gelb werdender Farbe löslich, während es durch kalte concentrierte Salpetersäure unverändert bleibt.

VII.

Chloracetylnaphtol.

C_{10} H_7 O. CO. CH_2 Cl.

Im Hinblick auf die glatte Bildung des Acetonaphtol bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf α-Naphtol lag es nahe, ein in der Seitenkette chloriertes Product bei unter gleichen Bedingungen erfolgender Anwendung von Chloressigsäure an Stelle des Eisessig darzustellen.

Die Versuche, die ich in dieser Richtung unternahm, gaben indessen nicht das gewünschte Resultat, und schon Nencki hat die Beobachtung gemacht, dass in der Benzolreihe die Reaction mit Chloressigsäure entweder gar nicht eintritt oder sehr schlechte Ausbeute gibt.

Chlorzink, Chloressigsäure und α-Naphtol, auf cca. 140° erwärmt, lieferten dunkel gefärbte harzige Condensationsproducte, aus welchen einheitliche Substanzen nicht isolirt werden konnten.

Etwas besser geht die Reaction, wenn man einer Lösung gleicher Theile von Chloressigsäure und α-Naphtol

bei 100—120° 1 Gewichtstheil Phosphoroxychlorid unter Umschütteln zugibt; die Masse färbt sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung fast schwarz und wird dickflüssig; versetzt man mit Eiswasser und lässt bei niedrigerer Temperatur einige Zeit stehen, so wird das zunächst harzig ausgeschiedene, dunkle Reactionsproduct nach einiger Zeit fest und krystallinisch und lässt sich durch Aufstreichen auf Thonplatten von dunkel gefärbten, öligen Substanzen befreien. Es gelingt dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol das Product zu reinigen und in Form von langen, wenig gefärbten Nadeln, die bei 48° C. constant schmelzen, zu erhalten.

Die durchgeführte Chlorbestimmung gab, entsprechend der theoretisch für die Formel C_{12} H_9 Cl O_2 berechneten Chlormenge von 16·09%, für 0·269 gr Substanz 0·172 Ag Cl, daher 0·04255 gr Cl oder 15·82% Cl.

Die Substanz zeigt also die Zusammensetzung eines 2-Chloraceto-1-oxynaphtalin, jedoch nicht die Eigenschaften; beim Erwärmen mit Natronlauge tritt eine Spaltung ein und α-Naphtol wird quantitativ regeneriert, woraus hervorgeht, dass die Verbindung einfach als Chloracetyl-α-naphtol aufzufassen ist.

Versuche, diese Verbindung durch Abspaltung von Chlorwasserstoff, zum Beispiel mit Hilfe von Aluminiumchlorid, in Naphtoketocumaran überzuführen, verliefen resultatlos.

VIII.

Schlussbetrachtung.

Aus den oben beschriebenen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dass die Reaction in der Seitenkette bromierter Oxyacetophenone, deren allgemeine Anwendbarkeit in der Benzolreihe an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde, auch in der Naphtalinreihe ausführbar ist.

Nr.	Dargestellte Verbindung	Darstellungsweise	Schmp.	Krystallform
1.	$C_{10}H_6 \begin{cases} O.CO.C_6H_5 \\ CO.CH_3 \end{cases}$	Acetonaphtol + Benzoylchlorid	96·5°	bräunl. Nadeln
2.	$C_{10}H_6 \begin{cases} O.COCH_3 \\ CO.CH_3 \end{cases}$	Acetonaphtol + Essigsäureanhydrid + entwässertes essigsaures Natron 2 Stunden gekocht.	103·5°	Nadeln
3.	$C_{14}H_{10}O_3Br_2$	Bromierung des 2 in Benzol	124°	gelbl. Nadeln
4.	$C_{12}H_8O_2Br_2$	Bromierung des 2 in Eisessig	136°	gelbe Nadeln
5.	$C_{12}H_9O_2Br$	Kernbromproduct, entstehend als in Alkohol schwer löslich bei der Bromierung von 2 in CCl_4.	124·5°	gelbe Nadeln
6.	$C_{10}H_6 \begin{cases} O \\ CO \end{cases} > CH_2$	Aus dem unreinen in der Seitenkette substituierten, bei der Bromierung des 2 in CS_2 entstehenden Monobromproduct + Sodalösung	91°—92°	Plättchen
7.	$C_{10}H_6 \begin{cases} O-C-C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ CO-CH \end{cases}$	Aus 6 + Protocatechualdehyd + HCl conc.	—	feine Nadeln
8.	$C_{10}H_6 \begin{cases} O-C-C_6H_3 \begin{cases} O \\ O \end{cases} > CH_2 \\ CO-CH \end{cases}$	Aus den bei der Bromierung des 2 in CS_2 und CCl_4 entstehenden Monobromproducten + Piperonal + Soda zur Bildung von 6 + HCl	—	gelbe Nadeln
9.	$C_{20}H_{11}O_4Br$	Aus 3 oder 4 + Piperonal + dil. Alkalilauge.	—	gelbe Nadeln
10.	$C_{10}H_7.O.COCH_2Cl$	Aus α-Naphtol + Chloressigsäure + Phosphoroxychlorid.	48°	lange Nadeln